

(11)Publication number : JP06-333550

(43)Date of publication of application : 02.12.1994

(51)Int.Cl.

H01M 2/18

H01M 10/40

(21)Application number : 05-116268

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 19.05.1993

(72)Inventor : SUZUKI YUKIO

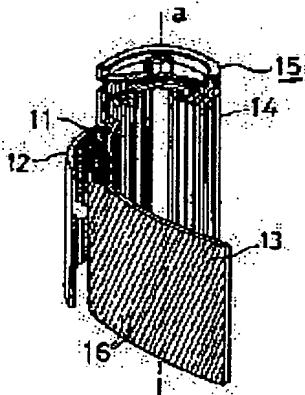
KAWAHARA AKIHIRO

#### (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC BATTERY

##### (57)Abstract:

PURPOSE: To shorten the penetrating time of electrolyte into electrode group, and improve mass-productivity by injecting a nonaqueous electrolyte into a laminated body having a positive electrode and a negative electrode laminated through a separator, and subjecting at least one surface of the separator to surface roughing treatment.

CONSTITUTION: An nonaqueous electrolyte is injected to a laminated body having a positive electrode 11 and a negative electrode laminated through a separator 13, at least one surface of the separator 13 is subjected to surface roughing treatment, and a groove in which the



surface roughing direction has  $\pm 45^\circ - 0^\circ$  to a cylinder axis is formed. For example, the positive electrode 11 and the negative electrode 12 are laminated through the separator 13 of a polyethylene fine porous film the one surface of which is roughed by rubbing with a groove depth of surface roughness  $15\mu\text{m}$ , the number of grooves 50 lines/mm, and

the surface roughing direction of the groove 16 having  $15^\circ$  to the cylinder axis (a), and the electrode group formed by spirally winding this laminated body is housed in a battery can 14 to constitute a lithium ion secondary battery. Since the separator 13 is subjected to the surface roughing treatment, the aging time after electrolyte injection is significantly shortened, and mass-productivity can be improved.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-333550

(43) 公開日 平成6年(1994)12月2日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/18	Z			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-116268

(22) 出願日 平成5年(1993)5月19日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 鈴木 幸夫

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝堀川町工場内

(72) 発明者 川原 亮弘

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会

社東芝堀川町工場内

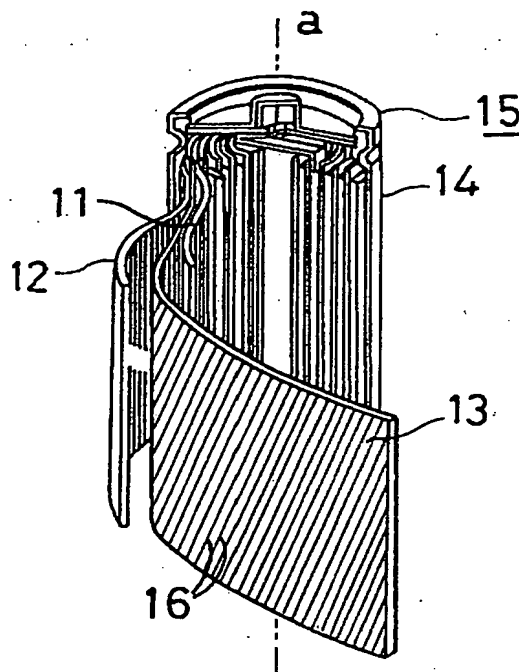
(74) 代理人 弁理士 則近 憲佑

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【目的】 非水電解液電池、例えば円筒形リチウムイオン二次電池では、電極群は渦巻状に密に巻かれた状態であり、また非水電解液にはある程度の粘性があることから、非水電解液は電極群内部へ浸透し難い。このため、注液された非水電解液を正極や負極やセパレータに十分吸収させるために、電解液注液後に、長い場合には10～15分程度のエージングが必要であり、量産性が悪かった。本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、電極群内部への電解液の浸透時間を短縮し、量産性の良い非水電解液電池を提供するものである。

【構成】 本発明の非水電解液電池は、正極と負極とをセパレータを介して積重した積重体に非水電解液を注液した非水電解液電池で、前記セパレータの少なくとも片面に、粗面化処理したことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極とをセパレータを介して積重した積重体に非水電解液を注液した非水電解液電池において、前記セパレータの少なくとも片面に、粗面化処理したことを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】 セパレータに、粗面化方向が筒軸に対して $\pm 45^\circ \sim 0^\circ$ である溝が形成されていることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】 セパレータに、粗面化密度が20～150本/mmで、溝深さ3～25 $\mu\text{m}$ である溝が形成されていることを特徴とする請求項2記載の非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 非水電解液電池、例えば円筒形リチウムイオン二次電池は、図5に示すように、シート状の正極11とシート状の負極12とをセパレータ13を介して積重し、この積重体を渦巻状に巻いて作った電極群を円筒状の電池缶14に収納した構造をしている。電極群を円筒状の電池缶14に収納した後、非水電解液を注液し、封口して、リチウムイオン二次電池15が構成される。

【0003】 この円筒形リチウムイオン二次電池15は、その電極群が渦巻状に密に巻かれた状態であり、また非水電解液にはある程度の粘性があることから、非水電解液は電極群内部へ浸透し難い。このため、注液された非水電解液を正極11や負極12やセパレータ13に十分吸収させるために、電解液注液後に、長い場合には10～15分程度のエージングが必要であり、量産性が悪かった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このような欠点に対して、注液を減圧雰囲気で行なう方法が考えられる。しかし、非水電解液電池で使用される非水電解液は、沸点が低いものが多いため、減圧雰囲気下においては沸騰し蒸発して電解液の組成が変わってしまい、非水電解液電池の製造方法には、不適當であった。本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、電極群内部への電解液の浸透時間を短縮し、量産性の良い非水電解液電池を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の非水電解液電池は、正極と負極とをセパレータを介して積重した積重体に非水電解液を注液した構成をしており、前記セパレータの少なくとも片面に、粗面化処理したことを特徴とする。

【0006】 また、セパレータに、粗面化方向が筒軸に

対して $\pm 45^\circ \sim 0^\circ$ である溝が形成されていることを特徴とする非水電解液電池である。また、セパレータに、粗面化密度が20～150本/mmで、溝深さ3～25 $\mu\text{m}$ である溝が形成されていることを特徴とする非水電解液電池である。

【0007】

【作用】 本発明の非水電解液電池は、セパレータに粗面化処理を行なっているので、粗面化処理により凹凸が形成され、その毛細管現象のため、電解液が電極群内部に浸透する時間が大幅に短縮される。

【0008】

【実施例】 この発明の非水電解液電池の一実施例について、図1を参照して説明する。このリチウムイオン二次電池は、 $\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.92}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_2$  粒子がアルミニウム箔に接着されてなる正極11と、ニードルコークス粒子が銅箔に接着されてなる負極12とを、ラビングにより片面に表面粗さの溝深さが15 $\mu\text{m}$ 、溝の本数が50本/mm、溝16の粗面化方向が筒軸aに対して $15^\circ$ に粗面化処理されたポリエチレン微多孔膜のセパレータ13を介して積重し、この積重体を渦巻状に巻いて作った電極群を円筒状の電池缶14に収納した構造をしている。

【0009】 この電極群を、外径17.5mm、缶肉厚0.24mmのステンレススチール304L製円缶にいった後、プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/γ-ブチロクラクトンの1:1:2(重量比)の混合溶剤に $\text{LiBF}_4$ を1.5M濃度に溶かしたものを非水電解液として含浸、注液した。この場合、注液してから電極群内部に非水電解液が完全に浸透するまでの時間は、57秒であった。

【0010】 一方、従来どうりの粗面化処理していないセパレータ13を使って、上記と同じ条件で製作した電池の非水電解液浸透時間は、5分30秒であった。従って、エージングの時間を短縮できる。

【0011】 ここで、セパレータ13の厚さは、ラビング処理前の厚さとして、25～50 $\mu\text{m}$ 程度が好ましく、この実施例では、35 $\mu\text{m}$ の厚さのセパレータ13を使用している。セパレータの溝深さは、図2に示すようにラビング処理により形成された溝16の深さのことを示し、溝深さは、3～25 $\mu\text{m}$ が好ましく、更に好ましくは5～15 $\mu\text{m}$ が良い。25 $\mu\text{m}$ より深くなると、セパレータが薄くなりショートしやすく、しかも膜強度が弱くなる。一方、3 $\mu\text{m}$ より浅いと、電解液の浸透時間短縮という効果が得られにくい。また、粗面化密度は、ラビング処理により形成された溝16の数で表わすと、20～150本/mm以上が好ましく、更に好ましくは30～100本/mm以上が良い。20本/mmより少ないと電解液の浸透時間短縮という効果が十分得られにくく、150本/mmより多いと溝が細くなりすぎ同じく浸透時間短縮という効果が十分得られにくい。

表面粗さの溝深さの測定には、表面粗さ計ターリーステップを使用し、表面をトレースして測定した。また、粗面化密度の溝の数の測定には、オリンパス光学製の金属顕微鏡（BHS H-363MB）を用い目視により行なった。

【0012】また、ここでは、セパレータを粗面化する方法としては、ロール上に布或いはパッフル材など巻いて回転させるラビング処理を行なった。この場合、粗面化方向は、筒軸aに対して $\pm 45^\circ \sim 0^\circ$ が好ましく、さらに好ましくは $\pm 30^\circ \sim 0^\circ$ が良い。

【0013】ここでは、ラビング処理により、図2に示すような連続した溝16を形成しているが、図3に示すような不連続の溝16を形成することもでき、また、図4に示すような凸部17を設けても同じ効果がえられる。この場合、凸部は、溝16のような方向性と長さをもっている、粒状のものでも良い。

【0014】正極11、負極12、セパレータ13、非水電解液の材料としては、この実施例で用いたもの以外に次のような材料を用いることができる。実施例では、正極11は、集電体としてのアルミニウム箔に正極活物質としてLi<sub>1.03</sub>Co<sub>0.92</sub>Sn<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>粒子が接着されてなるが、集電体としては他にニッケル、ステンレススチールなどを用いることができ、正極活物質としては、他にリチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムクロム酸化物、リチウムバナジウム酸化物、リチウムモリブデン酸化物、リチウムモリブデン二硫化物、リチウムチタン酸化物、リチウムチタン硫化物などを用いることができる。正極活物質はリチウムイオンを脱ドーブしかつドーブし得るものであれば良い。

【0015】実施例では、負極12は、集電体として銅箔に負極活物質としてのニードルコークス粒子が接着されてなるが、集電体としては他にニッケル、ステンレススチールなどを用いることができ、負極活物質としては他にグラファイト、熱分解炭素、ピッチコークス、石油コークス、有機高分子の焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリアクリロニトリルなどの焼成体）などを用いることができ、負極活物質はリチウムイオンを脱ドーブしかつドーブし得るものであれば良い。

【0016】実施例では、セパレータ13は、ポリエチレン微多孔膜を用いているが、他にポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、セルロースなどの微多孔膜を一層あるいは二層以上を張り合わせたものを用いることができる。

【0017】実施例では、プロピレンカーボネート／エチレンカーボネート／γ-ブチロラクトンの1:1:2（重量比）の混合溶剤にLiBF<sub>4</sub>を1.5M濃度に溶かしたものを非水電解液として用いたが、他にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカ

ーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソフラン、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリエチルヘキシル、リン酸トリラウリルなどのいずれか1種または2種以上を混合したものを用いることができる。

10 【0018】本発明では、セパレータ13に粗面化処理を行なっているので、粗面化処理により凹凸が形成され、その毛細管現象のため、電解液が電極群内部に浸透する時間が大幅に短縮される。従って、エージングの時間が短縮でき量産性が向上する。

【0019】また、電池内温度が上昇してガスが発生した場合、ガスが、粗面化処理により形成された凹凸の凹部を通して抜けるため、ガス抜き効果も得られる。また、この実施例では、セパレータ13の片面に粗面化処理を行なったが、両面に行なうこともでき、この場合、20 片面の場合と比べて、より一層エージングの時間を短縮することができる。

【0020】ここでは、リチウムイオン二次電池についてのべたが、ほかの非水電解液電池例えばリチウム金属一次電池にも応用でき、また、円筒形以外の例えば角型電池にも応用できる。

【0021】

【発明の効果】本発明の非水電解液電池は、セパレータに粗面化処理を行なっているので、電解液注液後のエージングの時間が大幅に短縮され、量産性が向上する。また、電池内温度が上昇してガスが発生した場合、ガスが粗面化処理により形成された凹部を通して抜けるため、ガス抜き効果も得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液電池の構造を切り欠いて示す斜視図。

【図2】図1の非水電解液電池のセパレータの一部を示す斜視図。

【図3】本発明の他の実施例の非水電解液電池のセパレータの一部を示す斜視図。

40 【図4】本発明の他の実施例の非水電解液電池のセパレータを示す縦断面図。

【図5】従来の非水電解液電池の構造を一部切り欠いて示す斜視図。

【符号の説明】

11…正極

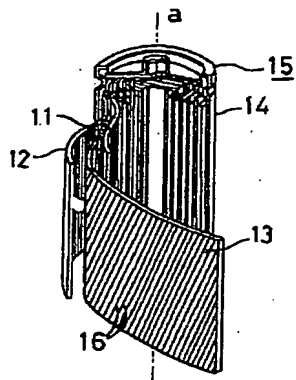
12…負極

13…セパレータ

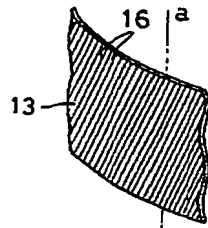
15…非水電解液電池

16…粗面化処理により形成された溝

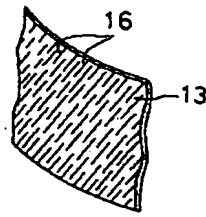
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

